

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-085484

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

B23K 35/26  
C22C 13/02  
H01L 21/60  
H05K 3/34  
// H01L 21/321

(21)Application number : 07-241291

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 20.09.1995

(72)Inventor : NAKATSUKA TETSUYA  
SOGA TASAO  
SHIMOKAWA HIDEYOSHI  
YAMAMOTO KENICHI  
HARADA MASAHIDE  
OCHIAI YUJI  
KAMEI TSUNEAKI

## (54) LEAD-FREE SOLDER AND PACKAGING METHOD USING THE SAME AND PACKAGED ARTICLES

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to execute lead-free soldering within the heat resistant temp. of a glass epoxy substrate by using lead-free solder specified in the contents of Zn, Bi and Sn.

SOLUTION: The lead-free solder is composed, by mass %, of <4 to 5% Zn, 13 to 16% Bi and the balance Sn. The org. insulating substrate is printed with such Zn-Bi-Sn solder paste and the solder paste is melted at the heat resistant temp. of the org. insulating substrate or below, by which the org. insulating substrate and its mounting parts are connected. The glass epoxy substrate, etc., are used for the org. insulating substrate and electronic parts are packaged thereon. This lead-free solder is used for BGA packages or as balls, etc., for chip carriers. The lead-free solder ensures reflow at about  $\leq 220^{\circ}$  C. The reflow at  $\geq 150^{\circ}$  C is warranted. The reflow by assuring the sufficient wettability on Cu conductors with a weak flux or with the Sn solder plated terminal constitution of parts is made possible. This solder is substitutive for Sn-Pb eutectic solder.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-85484

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 35/26	3 1 0		B 2 3 K 35/26	3 1 0 A
C 2 2 C 13/02			C 2 2 C 13/02	
H 0 1 L 21/60	3 0 1		H 0 1 L 21/60	3 0 1 D
H 0 5 K 3/34	5 1 2	7128-4E	H 0 5 K 3/34	5 1 2 C
// H 0 1 L 21/321			H 0 1 L 21/92	6 0 3 B
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-241291

(22) 出願日 平成7年(1995)9月20日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 中塚 哲也

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 曾我 太佐男

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 下川 英恵

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

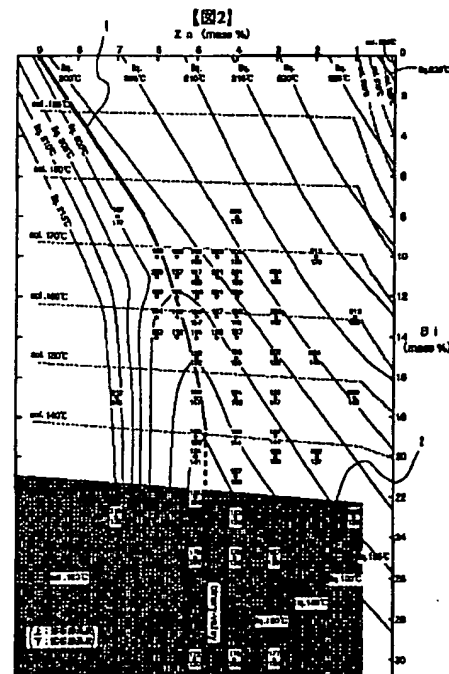
(54) 【発明の名称】 鉛フリーはんだとそれを用いた実装方法及び実装品

(57) 【要約】

【目的】 ガラスエポキシ基板に L S I , 部品等を接続するために, 最高温度 220℃ でのはんだ付けが可能な Sn-Zn-Bi 系鉛フリーはんだ及びそれを用いた実装品。

【構成】 Zn: 4~6mass%, Bi: 1.3~1.6mass%, 残り Sn から成るはんだ組成を用いたことを特徴とするガラスエポキシ基板接続用鉛フリーはんだ及びそれを用いた実装品。

【効果】 環境にやさしく, 資源的に安定供給可能で, コスト高にならないで従来の Pb-Sn 共晶はんだと同等のリフロー温度で従来から使用されているガラスエポキシ基板にはんだ付けが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Zn-Bi-Sn$  からなるはんだにおいて、 $Zn$  を4mass%以上5mass%未満、 $Bi$  を13mass%以上16mass%以下、残りを $Sn$ としたことを特徴とする鉛フリーはんだ。

【請求項2】  $Zn-Bi-Sn$  からなる鉛フリーのはんだを用いた基板実装方法において、 $Zn$  を4mass%以上6mass%以下、 $Bi$  を13mass%以上16mass%以下、残りを $Sn$ とした $Zn-Bi-Sn$  からなるはんだペーストを有機絶縁基板に印刷することで、前記はんだペーストを前記有機絶縁基板の耐熱温度以下で融かして前記有機絶縁基板とその搭載部品とを接続することを特徴とする鉛フリーはんだを用いた基板実装方法。

【請求項3】  $Zn-Bi-Sn$  からなる鉛フリーのはんだを用いた基板実装方法において、 $Zn$  を4mass%以上6mass%以下、 $Bi$  を13mass%以上16mass%以下、残りを $Sn$ とした $Zn-Bi-Sn$  からなるはんだを用いて前記有機絶縁基板の耐熱温度以下で融かして前記有機絶縁基板とその搭載部品とを接続することを特徴とする鉛フリーはんだを用いた基板実装方法。

【請求項4】 有機絶縁基板と、前記有機絶縁基板に搭載する搭載部品と、前記有機絶縁基板と前記搭載部品とを $Zn$  を4mass%以上6mass%以下、 $Bi$  を13mass%以上16mass%以下、残りを $Sn$ とした $Zn-Bi-Sn$  からなるはんだにより接続したことを特徴とする鉛フリーはんだ接続による実装品。

【請求項5】 有機絶縁基板のはんだ付けにおいて、 $Zn-Bi-Sn$  3元系における組成の重量(mass)%表示を座標( $Zn$ 、 $Bi$ 、 $Sn$ )で表示し、A(6、16、残)、B(6、13、残)、C(5.5、12、残)、D(4.5、14、残)、E(3.7、16、残)で囲まれて成る組成の合金はんだを用いたことを特徴とする有機絶縁基板接続用鉛フリーはんだ。

【請求項6】 請求項2乃至請求項5において、前記有機絶縁基板がガラスエポキシ基板であることを特徴とする鉛フリーはんだ、鉛フリーはんだを用いた基板実装方法及び実装品。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6において、さらに $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Sb$ 、 $In$ のいずれかもしくはその組合せを前記鉛フリーはんだの添加物としたことを特徴とする鉛フリーはんだ、鉛フリーはんだを用いた基板実装方法及び実装品。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7において、前記鉛フリーはんだをBGA(Ball Grid Array)パッケージ用もしくはチップキャリア用のボールとして用いたことを特徴とする鉛フリーはんだ、鉛フリーはんだを用いた基板実装方法及び実装品。

【請求項9】 請求項1乃至請求項8において、前記鉛フリーはんだをワイヤボンドにより端子を供給し、チップと基板間をヤング率500~1000kgf/mm<sup>2</sup>、熱膨張係数 $15 \times 10^{-6}/^{\circ}C \sim 35 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ の樹脂で充填したことを特徴とする鉛フリーはんだ、鉛フリーはんだを用いた基板実装方法及び実装品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガラスエポキシ基板にLSI、部品等を接続するために、最高温度220°Cでののはんだ付けが可能で、かつ150°Cでの高温下における接続信頼性を保証する $Sn-Zn-Bi$ 系鉛フリーはんだ、それを用いたはんだ接続方法及びそれを用いた実装品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に使用されているプリント基板材質はガラスエポキシ製である。ガラスエポキシ基板の耐熱温度はリフロー炉を用いた場合、通常220°Cである。これに使用する接続用はんだの組成としては、 $Sn-37mass\%Pb$ 共晶はんだ(融点:183°C)、若しくは共晶近傍のものが一般的であった。これらの融点は183°C前後であることから、汎用されているガラスエポキシ基板の耐熱温度(220°C)以下で十分な接続をすることができ、最高150°Cまでその信頼性を保証することができた。

【0003】 最近、米国では電子部品に使用されているプリント基板がのざらしに放置され、このはんだに含まれる鉛(以下、 $Pb$ と記す)は酸と容易に反応して(酸性雨等でも加速される)地下水に溶け、飲料水に使用されると人体に悪影響を及ぼすことが公表され問題となっている。そこで、 $Sn-Pb$ 系はんだに代わる $Pb$ フリーはんだ合金として、環境への影響が少なく、人体への毒性が少なく、資源の涸渇の問題が少なく、コスト面での問題も少なく、材料としての使用実績がある $Sn$ 、 $Zn$ 、 $Bi$ 等が有力候補としてクローズアップされている。既に2元系はんだでは $Sn-3.5mass\%Ag$ (融点221°C)、 $Sn-5mass\%Sb$ (融点240°C)は $Pb$ フリーはんだとして使用実績がある。

【0004】 しかし、これらのはんだは、 $Sn-Pb$ 共晶はんだと比べて融点が高過ぎるため、ガラスエポキシ基板の耐熱温度(220°C)以下で十分な接続が確保できず、そのはんだ付けには使用できない。

【0005】 他のはんだ材料としては、 $Sn-9mass\%Zn$ (融点199°Cの共晶)があるが、これもガラスエポキシ基板の耐熱温度である220°Cで電子部品をリフローできる程低い融点ではない。また、一般に使用しているロジン系のフラックス(塩素0.2mass%含有)を用いたとしても、220°Cのリフロー温度ではほとんどぬれないことが分かっている。このはんだ材料は、 $Zn$ の量が増えるので、表面が著しく酸化されやすく、 $Cu$ もし

くはNiに対するぬれ性がSn-Ag系、Sn-Sb系に比べ著しく低下してしまう。

【0006】これまでの実績では、はんだ付け温度ははんだの融点に対して30～50℃高いのが経験的に知られているが、ぬれ性の悪い場合は更にこの温度差は大きくなる。

【0007】これらの他にも、Sn-Bi系はんだ(代表組成Sn-58mass%Bi; 融点138℃)、Sn-In系はんだ(代表組成Sn-52mass%In; 融点117℃)があるが、これらは固相線温度が下がることにより150℃の高温強度を保證できず、Sn-37mass%Pb共晶はんだ代替用のはんだと言えるものではない。

【0008】また、Sn-Ag系でSn-2%Ag-7.5%Bi-0.5%Cu(液相線温度: 211℃、固相線温度: 183℃)の4元系Pbフリーはんだ材料も提案されているが、未だ融点が高いためガラスエポキシ基板の耐熱温度以内でのリフローはやはり困難である。また多元系故に成分コントロールは難しい。更に熱分析では130℃レベルの低温の固相線が僅かに検知され、液相線温度: 211℃を更に下げると、130℃の低温の固相線温度が明瞭に表れる。

【0009】つまり、Sn-Zn系以外では低温の固相線を持たないで220℃リフロー可能なはんだ材料は見出されていない。

【0010】この問題を回避するはんだ材料には、主成分としてSn-Zn-In系、Sn-Zn-Bi系がある。今回は、コスト、毒性、耐食性、耐候性フラックスとの反応によるライフタイムの低下等を考慮し、使用実績を持つ元素の組合せであるSn-Zn-Bi系の3元系を検討することにした。このはんだは上記評価項目以外にも、融点の面からも有望と思われる。

【0011】図1はSn-Zn-Biの3元系はんだの公知の状態図[International Critical Tables, 2(1927)、418]である。全体の概略的な融点(液相線温度)の温度分布は分かるが、詳細な分布、明確な温度等は分かっていないのが実状である。すなわち、ここで必要とされる液相線温度と固相線温度との関係は不明である。点線は2元共晶ラインである。他の実線は各温度の等温ラインを示している。

【0012】Sn-Zn-Bi系はんだについては、特開昭57-11793号公報、特開昭59-189096号公報に記載がある。

【0013】特開昭57-11793号公報では、Znが5～10mass%、Biが8～13mass%、残部がSnからなる耐食性に優れた低融点A1用はんだが提案されている。これはA1用はんだでの強度向上を目的としたものであり、Cu導体からなるプリント基板への接続を対象としていない。このZn(5～10mass%)及びBi(8～13 mass%)の範囲を決めた理由として、Znの場

合; 5mass%未満ではA1とのはんだ付け強度不足を指摘し、望ましくは7～9mass%を示している。また、Biの場合; 13mass%を超えとはんだの粘りがなくなり、作業性が悪いとしている。つまり、これらの条件はA1を対象とした場合のはんだ付け強度、粘性であり、Cu導体からなるプリント基板については考慮されていない。また、この組成領域は融点、強度そして溶融はんだの粘さをもとに決められているが、Sn-Zn-Bi 3元系の実施例では、2サンプルしか記載されておらず、溶融はんだの粘さに関してはそのデータがなく、Sn-Zn-Biの組成を決定するには不明瞭な部分が多い。

【0014】一方、特開昭59-189096号公報は、Znが5～15mass%、Biが3～20mass%、残部がSnからなるはんだ合金が提案されている。これはワイヤの接続における強度向上を目的としており、Cu導体からなるプリント基板を接続の対象としていない。このZn(5～15mass%)及びBi(3～20mass%)の範囲を決める理由として、Znの場合; 5mass%未満では強度不足である点と、添加量を増すと強度も増すが溶融温度も上昇し、15mass%を超えると脆くなる点を指摘している。またBiの場合; 20mass%を超えとはんだが脆くなるとしている。この組成領域は融点や接着強度をもとに決められたものであるが、融点の目標値はなく、3元系相平衡状態図を用いた融点の検討過程が示されていない。そのため、融点の組成依存性はやはり明確ではない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明はPbを含まないで、Sn-Pb共晶はんだの代替用はんだを用いて、従来のガラスエポキシ基板にLSI、部品等の電子部品を高信頼で実装するため、220℃以下でリフローできて150℃以上を保證し、かつ弱いフラックスでCu導体上、もしくは部品のSn系はんだめっき端子構成で十分にぬれ性を確保し、リフローできることを目的としている。

【0016】このため、融点は固相線温度が少なくとも150℃以上、望ましくは160℃以上(150℃の高温での使用に耐えられる)であり、液相線温度が最高195℃以下、望ましくは190℃以下(高くすることははんだ付け温度が高くなり、基板、部品に対する熱影響が大きくなる)とすることを課題とした。ぬれ性確保には端子上のメタライズで多少カバーできるが、材料自体の物性によるぬれの悪さを防止するため、ぬれの悪いZnの量を最小限に押さえる必要がある。しかしZnを入れないことには液相線温度が大きく下がらないので、ぬれとのバランスを保って組成を決める必要がある。Sn-Zn 2元系においては、SnにZnを9mass%入れた状態で199℃の融点の最小値になるが、前述した通りこれでは未だ融点が高く、220℃のリフローではぬれ

が悪過ぎる。

【0017】すなわち、本発明の第一の目的は、Pbを含まないはんだ、つまりSn-Zn-Biからなるはんだにおいて、従来のガラスエポキシ基板等の有機絶縁基板にLSI、部品等の電子部品を高信頼で実装することが可能なはんだの組成を提供することにある。具体的には、220℃以下でリフローできて150℃以上を保証し、かつ弱いフラックスでCu導体上、もしくは部品のSn系はんだめっき端子構成で十分にぬれ性を確保し、リフローできるはんだを提供することにある。

【0018】本発明の第二の目的は、Pbを含まないはんだを用いてガラスエポキシ基板等の有機絶縁基板にLSI、部品等の電子部品を高信頼で実装することにある。

【0019】本発明の第三の目的は、ガラスエポキシ基板等の有機絶縁基板にPbを含まないはんだを用いて実装した実装品を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、Pbフリーはんだの中で、環境への影響が少なく、毒性が少なく、耐食性、耐クリープ性に優れて、融点温度を下げられて、かつ液相線温度と固相線温度との温度差を小さくして接続時の信頼性を向上させ、さらにぬれ性を確保できるSn-Zn-Biの3元系はんだをベースとした合金を候補として検討した。これまでは図1に示されるように、融点(液相線温度)の概略が分かる程度であり、この3元系はんだの状態図の詳細は未知である。このため、融点(固相線温度、液相線温度)と組成との関係、組成とぬれ性、物性、機械的特性等の関係等を明らかにする必要がある。そこでSn-Zn-Bi 3元系状態図を作ることから始めた。

【0021】そして、前記第一の目的を達成するために、Zn-Bi-Snからなるはんだにおいて、Znを4mass%以上5mass%未満、Biを13mass%以上16mass%以下、残りをSnとした。もしくは組成の重量(mass)%表示を座標(Zn、Bi、Sn)で表示し、A(6、16、残)、B(6、13、残)、C(5.5、12、残)、D(4.5、14、残)、E(3.7、16、残)で囲まれて成る組成のSn-Zn-Bi系の3元系組成とした。

【0022】前記第二の目的を達成するために、Zn-Bi-Snからなる鉛フリーのはんだを用いた基板実装方法において、Znを4mass%以上6mass%以下、Biを13mass%以上16mass%以下、残りをSnとしたZn-Bi-Snからなるはんだペーストを有機絶縁基板に印刷することで、前記はんだペーストを前記有機絶縁基板の耐熱温度以下で融かして前記有機絶縁基板とその搭載部品とを接続させた。

【0023】前記第三の目的を達成するために、有機絶縁基板と、前記有機絶縁基板に搭載する搭載部品と、前

記有機絶縁基板と前記搭載部品とをZnを4mass%以上6mass%以下、Biを13mass%以上16mass%以下、残りをSnとしたZn-Bi-Snからなるはんだにより接続した実装品とした。

【0024】更に、ぬれ性確保には、はんだ表面が酸化されないプロセスで作りのんだペーストを使用し、N<sub>2</sub>リフロー、ベーパーリフローで接続することにより、ぬれ性を確保した。

【0025】

【作用】このようにZnが4～6mass%、Biが13～16mass%、残部がSnとし、もしくは組成の重量(mass)%表示を座標(Zn、Bi、Sn)で表示し、A(6、16、残)、B(6、13、残)、C(5.5、12、残)、D(4.5、14、残)、E(3.7、16、残)で囲まれて成る組成のSn-Zn-Bi系の3元系組成とすることにより、ガラスエポキシ基板接続用はんだとして、液相線温度を下げ、高温での機械的信頼性を確保し、かつリフロー性(液相線温度と固相線温度との温度差を少なくする等)に優れた特性が得られる。かつ、Cu基板へのぬれ性を確保し、良好な機械的性質を両立させるものである。

【0026】はんだ組成を上記に限定した理由は次の通りである。

【0027】接続には液相線温度と固相線温度との温度差をできる限り小さくすることが望ましい。なぜならば、リフローの冷却過程で搬送時の振動等のノイズが考えられる。このため、液相線温度と固相線温度との温度差が大きいと、固相、液相共存時の時間が長いために、振動等のノイズが入る確率が高くなる。このため接続欠陥を生じ易く、継手の信頼性に問題がでる恐れがある。Znが4mass%以下では液相線温度と固相線温度の温度差が大きく、220℃以下での接続が困難である。6mass%以上でも上記温度差が大きくなる。また、Sn-xZn-15Bi(Zn量x=2、3、5、6、7mass%)による引張試験によると、特に、Zn量約6mass%のときはSn-Pb共晶はんだの約2倍の引張強度が得られ、高強度を得るためにはZn量は6mass%程度が良いことがわかる。また、Zn量が多い程、はんだの表面酸化が激しくなり、電子部品はんだ付けとして実績のあるフラックスを用いたのではぬれ性を確保できなくなるが、Zn量5mass%付近ではまだ純Snの85%程度のぬれ(はんだボールのぬれ拡がり率)を確保できるので問題は無い。Biが13mass%以下では液相線温度が194℃以上であるため、220℃でのリフロー接続が困難となる。Biが16mass%以上では固相線温度が150℃以下に下がり、また、はんだ材料の高温での引っ張り強度が低下する。従って、高温での信頼性のマージン確保が困難となる。-55～150℃の温度サイクル加速試験に耐えられるには、固相線温度としては低くても150℃以上、望ましくは160℃以上が必要である。

【0028】このような組成のはんだであれば、ガラスエポキシ基板の耐熱温度以内での鉛フリーのはんだ付けが可能となり、つまり前記のはんだの融点をその固相線温度が少なくとも150℃以上、望ましくは160℃以上(150℃の高温での使用に耐えられる)とし、その液相線温度が最高195℃以下、望ましくは190℃以下(高くすることははんだ付け温度が高くなり、基板、部品に対する熱影響が大きくなる)とするので、従来のリフロー温度220℃での基板実装を実現する。また、このような基板実装が実現できることにより耐熱性の低いガラスエポキシ基板に対しても鉛フリーのはんだを用いた実装品を提供することとなる。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0030】図1のSn-Zn-Bi3元系状態図では概略的な液相線温度と固相線温度の関係しか分からない。はんだ付けには液相線温度と固相線温度は重要なファクターであり、また、接続の歩留まりが関係してくると、液相線温度と固相線温度の温度差も重要な要因である。そこで、必要とする融点域に絞った組成の固相線温度と液相線温度をDSCにより徹底的に調べることにした。測定は、2℃/minの昇温速度で行った。得られたDSC曲線は吸熱ピークの低温側の裾野が広がる形状をとり、固相線温度は従来の方法(吸熱ピークに入る前の直線部より高温側に向けて引いた接線と吸熱ピークより低温側に向けて引いた接線との交点の温度を固相線温度とする)では、厳密には正確でないため、定義通りDSC曲線の直線部が吸熱ピークにより曲線へと変わり始める点の温度とした。

【0031】図2は図1の純Sn付近の範囲を拡大し、液相線温度と固相線温度を表示したものである。これによると固相線温度はBi量が少ない範囲では要求範囲に入っているが、Bi量が13mass%以上になると160℃以下、16mass%以上になると150℃以下となることが分かったため、液相線温度と固相線温度の温度差は大きくなることが予測される。この場合、高温での信頼性のマージンが取れなくなり、接続プロセス上での問題が生じやすくなるため、固相線温度は160℃以上であることが望ましい。図1では、液相線温度が局所的に低くなり、固相線温度と液相線温度の差を小さくするSn-Zn2元共晶ラインがSn-9Znを起点として3元共晶点Sn-4Zn-56Bi(融点130℃)まで伸びている事がわかるが、図1は概略的なものであるため、その2点を結ぶSn-Zn2元共晶ライン(曲線)の正確な位置がわからない。そこで、これを知るために固相線温度が160~170℃となる領域を含むBi量10~14mass%、図1上でSn-Zn2元共晶ラインが示されている領域を含むZn量4~6mass%で示される領域について綿密に測定をすることにした。その結果は図2に

示した。これによると、Bi量が10~14mass%、Znが5~6mass%の範囲内に液相線温度の低くなる谷間が存在し、これがSn-Zn2元共晶ライン(図2太線)であることがわかる。つまり、固相線温度と液相線温度との差をなるべく小さくするためには、この2元共晶ライン上の組成を選択すれば良いことがわかる。この2元共晶ラインを超えてZn量の多い組成領域では、液相線温度が急激に高くなるので、電子部品接続用として実用的ではないことがわかる。しかし必要としている、固相線温度150℃以上となる領域では、2元共晶ラインは、Znが5mass%以上の領域に入ってしまうためZn量は、4~6mass%の中でも4.5~6mass%が望ましい。次に液相線温度は195℃以下であることが必要なのでBi量を12mass%以上とする。また、先に述べた通り固相線温度が150℃以上ならBi量は16mass%以下、マージンを考えて160℃以上とするためには13mass%以下が望ましい。

【0032】図3は、図2の状態図の結果及びそれを更に詳細に分析した結果から得たデータをプロットしたものである。それぞれBi量を13mass%、14mass%、16mass%一定にした場合の液相線温度と固相線温度との温度差 $\Delta T$ とZn量の関係である。Bi量を13mass%、14mass%の時Zn5.5mass%前後で $\Delta T$ が最小である。Bi量が16mass%の時、Zn5mass%前後で $\Delta T$ が最小である。これらの結果から、Znは4~6mass%が望ましい。Zn量は多くても、少なくとも $\Delta T$ は増すので接続の観点から望ましくない。冷却時に液体と固体の共存域を長い時間保つことは接続時の信頼性の問題で望ましくない。次にZn量に対する液相線温度について示す。最高220℃のリフロー温度の制約条件から、できる限り液相線温度を下げるのがぬれ性の観点から望ましい。経験的に融点から30~50℃高い温度でリフローするのが、ぬれ性、液体の粘性の観点で望ましいとされている。従って、220℃のリフロー温度の場合、上限の液相線温度は195℃である。図4はBi量を14mass%一定とした時に、Zn量に対する液相線温度である。Zn量は多くなっても、また少なくなっても液相線温度は上昇し、Zn量は5mass%前後で最小になる。即ち、Znは4~6mass%の範囲では、液相線温度を下げられ、かつ液相線温度と固相線温度との温度差を小さくとれる領域となる。

【0033】次に、Zn量とぬれ拡がり率(Znの酸化に対するぬれ性の評価)との関係を図5に示す。Zn量は6mass%以上でぬれ拡がり率が一定値に近づいてくることから、ぬれ性の観点からZn量としては6mass%以下が望ましい。

【0034】更に、接続強度について検討した。図6はBi量を15mass%一定とした時に、Zn量に対する引張り強度を示す。引張り試験条件は室温で、0.05mm/minの引張り速度で評価した。標点間距離は10mm

である。試験片は窒素雰囲気中で鋳込んで、鋳込みはリフロー条件と同じ冷却速度で行った。試験片には熱を加えないように放電加工で作製した。Zn量は6mass%前後で強度の最大を示し、6mass%以上では急激に低下する傾向を示し、Zn量が少なくなると強度は低下してくる。従って、Zn量が4～6mass%の範囲は適正範囲と考えられる。

【0035】融点(液相線温度,固相線温度)はZn量とBi量の組合せで決まる。特に、Zn量に関してはぬれ性等に大きく影響してくるため、上記各種の検討が必要になる。Bi量に関しては図7に示すようにBi量の広い範囲でぬれ性は安定している。従って、Bi量はZn量との組合せにおける融点(液相線温度,固相線温度)調整の役割が大きい。

【表1】

組成 (mass%)	ぬれ拡がり率 (%)
Sn	295
Sn-5Zn	240
Sn-9Zn	180
Sn-19Bi	345
Sn-1Zn-19Bi	350
Sn-3Zn-19Bi	296
Sn-4Zn-19Bi	269
Sn-5Zn-19Bi	264
Sn-7Zn-19Bi	260
Sn-5Zn-10Bi	267
Sn-5Zn-15Bi	249
Sn-5Zn-22Bi	252
Sn-5Zn-25Bi	248
Sn-5Zn-30Bi	242

【0038】また、同様に、Bi量によるぬれ性の影響を調べると、この系では、ぬれ性はBi量にほとんど依存しないことが分かる。また、請求項の組成範囲付近のはんだボールは、純Snはんだボールの約85%、Sn-9Znはんだボールの約150%のぬれ拡がり率を確保していることがわかる。これより、ぬれ性は、Zn量に大きく依存し、請求項の組成範囲付近で、十分ではないが、接続に必要なぬれが得られることが分かった。一方、請求項の組成範囲内のはんだペーストは印刷によって基板上に薄くのぼして供給するため、ぬれ拡がりの面

【0036】はんだ付け性の面からの詳細検討を以下に示す。最高220℃のリフロー温度で、プリント基板のCu端子に対するはんだのぬれ性を評価した。評価はCu基板の直径1mmのはんだボールのぬれ拡がり率を組成を変えて(Sn-5Zn-xBi (x=0, 10, 15, 19, 22, 25, 30), Sn-yZn-19Bi (y=0, 1, 3, 4, 5, 7)測定し、その大小によって行った。使用したフラックスは0.2mass%の塩素が入ったロジン系である。ぬれ拡がり率の値は表1に載せ、結果は前述の通り図5、図7に示した。Zn量が多い程ぬれ性は低下している。

【0037】

【表1】

では問題は少ないが、エアリフロープロセスを採用した場合、はんだ合金粒子は直径数10μmと小さく、はんだ合金粒子総表面積は大きな値となるため、リフロー時の粒子の表面酸化による粒子の融け残りが発生し、電気特性上の問題が発生する恐れがある。この問題を解決するには、O<sub>2</sub>をバージしながらはんだ付けのできるN<sub>2</sub>リフローまたはベーパーリフローを用いることによりクリアできることが分かった。特にこのはんだは瞬時でも大気にさらすと強固な酸化膜ができるので、大気にさらさないでペースト化する工夫により、ぬれ性を確保でき

た。なお、本ペーストは強めのフラックスを用いてリフローし、洗浄する方式と、弱めのフラックスを用いてリフローし不活性雰囲気で行ってリフローし、洗浄しない方式の2種類検討した。

【0039】また、強度の面で評価を行うために、試料の組成を変えて( $\text{Sn}-5\text{Zn}-x\text{Bi}$  ( $x=0, 10, 15, 17, 19, 25$ ),  $\text{Sn}-y\text{Zn}-15\text{Bi}$  ( $y=2, 3, 5, 6$ ))室温引張試験を行ない、図6に示した。それによると、 $\text{Sn}-5\text{Zn}-x\text{Bi}$ の引張強度は、 $x$ が10～20mass%のとき(3元系)、 $x$ が0mass%のとき(2元系)と比較して約50%向上している。これはBiを加え3元系とすることにより室温で( $\text{Sn}$ )+ $\text{Zn}$ 相(( $\text{Sn}$ )はSnベースの固溶体を表す)中のマトリックスとなる( $\text{Sn}$ )中にBiが固溶し固溶体硬化を起こしたためと思われる。また、そのために伸び率は減少する。さらにBi量を増加させると、( $\text{Sn}$ )中に固溶できずに晶出した脆い(Bi)が多くなり引張強度を低下させるものと思われる。一方、 $\text{Sn}-y\text{Zn}-15\text{Bi}$ の引張強度は、 $\text{Zn}$ 量 $y=5$ 付近で最大となるが、これは $\text{Zn}$ 量増加にともない、( $\text{Sn}$ )+ $\text{Zn}$ 相中の高強度(約12kgf/mm<sup>2</sup>; 日本金属学会金属データブックP147)の純 $\text{Zn}$ 針状結晶が太く、長くなり( $\text{Sn}$ )マトリックスを強化するが、針状結晶のサイズが大きくなるにつれて針状結晶とマトリックスの整合性が低下し、針状結晶とマトリックスの複合強化の効果が無くなってくることによると思われる。その引張強度の値を表2に示す。

【0040】

【表2】

【表2】

組成(mass%)	引張強度(kgf/mm <sup>2</sup> )
Sn-2Zn-15Bi	5.8
Sn-3Zn-15Bi	8.4
Sn-5Zn-15Bi	9.0
Sn-6Zn-15Bi	9.9
Sn-7Zn-15Bi	8.8

【0041】上記の2つの相乗効果によって $\text{Sn}-(5\sim6)\text{Zn}-(10\sim20)\text{Bi}$ の引張強度は9kgf/mm<sup>2</sup>以上と $\text{Sn}-\text{Pb}$ 共晶組成の約2倍の値を示すことが分かった。

【0042】本発明はガラスエポキシ基板を対象にしたが、他のエポキシ系基板やそれ以上の耐熱性基板、例えばガラスポリイミド基板、BT(ガラス布基材ビスマレイド・トリアジン)基板、セラミック基板等に使用できることは言うまでもない。

【0043】〔モジュール基板実装への適用例〕図8(a)はSiチップ3を搭載したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のセラミック絶縁

基板4にCuヒートシンク板5を $\text{Sn}-5\text{Zn}-13\text{Bi}$ はんだ6で接合した場合のパワーモジュール基板実装例である。図8(b)はNiめっき7を施したCuヒートシンク板5と0.2mm厚に圧延した $\text{Sn}-5\text{Zn}-13\text{Bi}$ はんだ箔6を示し、両者を接合して図8(c)に示す予備はんだ付けしたCuヒートシンク板を示す。セラミック絶縁基板へのメタライズは一般にはW導体にNiめっき、その上に薄いAuめっきのW-Ni-Au8の構成が採用されている。この場合、予めSiチップ3とセラミック絶縁基板4とを高温の $\text{Sn}-5\text{mass}\%\text{Sb}$ はんだ9(融点:液相240℃、固相232℃)で接続することにより、該 $\text{Sn}-5\text{mass}\%\text{Sb}$ はんだを溶かさないうで $\text{Sn}-5\text{Zn}-13\text{Bi}$ はんだを用いた220℃の温度階層接続が可能である。 $\text{Sn}-5\text{Zn}-13\text{Bi}$ はんだとの温度階層接続を可能とするSiチップ3を接続する他のはんだ材として、 $\text{Au}-20\text{mass}\%\text{Sn}$ (融点:液相280℃)も同様に温度階層接続が可能である。絶縁基板としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外に熱放散性に優れるAlN基板等も使用される。これらのセラミック基板のメタライズ材としてWもしくはMoメタライズ膜上にNiめっき(もしくはNiめっき上に約0.2μm程度のAuめっき)が使用される。ヒートシンク基板としてはCu板にNiめっきを数μm被覆してCuの表面酸化を防止して使用するのが一般的である。W、Moもしくは他の複合基板等のヒートシンク材に対しても、同様にNiめっきを施すことにより、同様な接続が可能である。また、Cu板に直接にはんだ付けを行うことも可能であるが、合金層の強度を保つためCuの上にZnを1～2μm施し、その上にSnめっきを施すこと、もしくはCuの上にNiめっき、更にその上にAgめっきを施すこと等により、界面での強度劣化を防止することも可能である。このはんだの接合強度は高いので、高温での耐クリープ性、耐熱疲労性にも優れることが期待できる。半導体等が搭載されていない場合は、絶縁基板にCuヒートシンク板を強いフラックス中で接合できるので、ボイドの少ない接合体ができる。また、温度階層接続を活用すれば、はんだを使用する位置を上記とは逆にすることも可能である。はんだの供給は圧延箔が一般的であるが、ペースト印刷する方式等も可能である。はんだ箔の圧延性は比較的良好く、0.1～0.2mm厚の範囲で可能である。ペースト印刷の場合は、予備はんだとしての利用が主である。

【0044】〔表面実装への適用例〕既にも上記した通りであるが、はんだペーストを使用し、QFP及びチップ部品をプリント基板にN<sub>2</sub>リフローで接続した場合について記す。対象ピッチは0.5mmピッチであり、はんだボールの粒子径は50μm前後である。Cuパッドはパッド幅;0.28mmで、Cu箔厚さは18μmである。Znによる表面酸化を防止するため、ペーストを作るときもはんだボールを直接に大気にさらさない工夫を凝らした。従って、酸素濃度100ppm程度のN<sub>2</sub>雰囲気

気、もしくはペーパー中であれば少なくとも印刷した下面はぬれることが分かった。ぬれ拡がり性の点では従来はんだには及ばない。しかし、十分なぬれを確保するには若干強めのフラックスを使用し、リフロー後に水洗浄する洗浄タイプのペーストを使用した。

【0045】〔BGAの表面実装への適用例〕図9はSiチップ3を有機基板10に接着後、Au線11でワイヤボンディングし、樹脂モールド12したBGA(Ball Grid Array)パッケージの接続に適用した例を示す。径0.75mmのSn-5Zn-13Biはんだボール13を作り、有機基板10の端子14上に配列し、強めのフラックスで融かしガラスエポキシ基板14側の端子14上にボール13を形成する。端子ピッチは1.27mmで、基板パッド径は0.75mmで、パッケージ端子径は0.70mmで、端子数は約500ピンである。リフロー後のはんだパンク高さは約0.6mmである。500ピンのボール先端の凹凸は最大20μmであった。ガラスエポキシ基板14上にフラックス26を塗布し、このBGAを搭載し、220℃でN<sub>2</sub>リフローすると100%に近い高歩留まり接続が可能となる。フラックスの洗浄はBGAと基板間の隙間が広いので容易である。他方、環境の問題を考慮し、低残渣フラックスを用いたフラックスの洗浄プロセスも可能である。更には、カルボキシル基を持つ揮発性溶剤の僅かな還元性に依存したフラックスレス方式も可能である。この場合も、リフロー時に酸化されないようにN<sub>2</sub>リフロー雰囲気でおこない、基板の端子には酸化されにくくするためCuパッド15上にNiめっきを約3μm施し、更にその上に0.1μmのAuめっきを施すことにより、良い条件での接続が可能である。更に、ハンダボールの表面酸化に対し、直前に表面をエキシマレーザ等でなめるように表面処理することにより、フラックスレス接続をより確実に可能にする。このエキシマレーザによる表面処理効果の原因は不明であるが、単に表面の酸化膜を破壊するだけではなく、酸化されにくくする効果があると言われている。なお、BGAをガラスエポキシ基板に接続する方式として、QFP実装と同様に、基板のCuパッド15上にペースト16を塗布しておき、その上にBGAを搭載してリフローする方式も可能である。ペーストを塗布してリフローする場合、もしくは基板のパッド側に予備はんだをしてリフローする場合、同一組成に限らず、220℃でのぬれ性に優れる少量のSn-Bi系、Sn-Bi-Ag系等のはんだで接続し、BGA側のSn-5Zn-13Biはんだボールとの接続が可能である。Sn-5Zn-13Biはんだボールが主成分であることから熔融しても融点ではSn-5Zn-13Biはんだとあまり変わらない。

【0046】〔微量元素添加の効果〕Sn-5Zn-15BiはんだにAg, Sb, Cu, Inを微量添加した場合の効果を検討した。特に、Ag, Cuは腐食に対し

て望ましくないZnの初晶(成分では純Znに近い)との化合物を作ることにより、Znの腐食を防止できることから、耐腐食性を改善できることが分かった。Agの添加量は2%以下で改善できる。Cuの添加量は1.5%以下で改善できる。しかし、Sb, Inを添加はZnの改質には直接には影響していないことが分かった。Inの添加はぬれ性の改善に役立ち、Sbは機械的強度改善に役立っている。

【0047】図10はSn-5Zn-13Biはんだを線径30μmに線引きし、130μmピッチの接続を可能にする接続方式を示し、SiチップのAl導体上に直接ワイヤボンディングするプロセスを示す。(a)はキャピラリー17でボールを形成したはんだをAl導体18上に圧着(熱、超音波を加えることもある)している過程である。(b)は接着後、線をクランプし絞られたところで引きちぎってはんだ端子21を形成した状態である。(c)はキャピラリー先端に一定長さのはんだ線を送り出した状態である。(d)は不活性雰囲気もしくは還元性雰囲気においてアークもしくはレーザー19等で瞬時に熔融すると表面張力の作用ではんだ線の先端では球状のボール20が形成される。図11はチップ1周辺にはんだ端子21を形成したチップをはんだパンクの高さのレベリングを行なった後、予めチップ下に硬化型のエポキシ樹脂のブロック22を中央に置き、ガラスエポキシ等の有機基板14のCu-Ni-Au端子23にはんだパンクを位置決めし、不活性雰囲気で加熱圧着してフリップチップ接合する。加熱圧着した状態で樹脂は端子までは届かないので金属接合が可能である。接合後、チップ周辺27に樹脂25を流すと表面張力の作用でチップ周辺部の隙間に容易にのりて覆ってしまう。使用した樹脂は、ヤング率500~1000kgf/mm<sup>2</sup>、熱膨張係数15×10<sup>-6</sup>/℃~35×10<sup>-6</sup>/℃なる物性を有するものである。この樹脂を使用することにより大型チップでもガラスエポキシ基板等に対して高信頼実装を可能にする。なお、フラックスレス接合のため、はんだとAuとの接合性を向上させるため、半田表面に形成された酸化膜をエキシマレーザ等で除去することは効果がある。チップのAl導体に接続したが、端子部をはんだにぬれるメタライズを設けることにより、ワイヤボンディングしたものをフラックス中でウエットバックすることにより、球状のはんだパンクを作ることができる。このはんだはAlとの接触電位が小さいため、差電食が起こりにくい長所がある。更に、線引き等においても強度があり、粘りがあるため切れず連続的に引き伸ばすことができる。

【0048】

【発明の効果】以上のように、本発明のSn-Zn-Bi系はんだは、Pbのような環境に対して有害な元素を含まず、コスト高にならず、資源的に安定して供給可能であり、かつ、従来のSn-Pb共晶はんだと同等のリフロー温度で従来から使用されているガラスエポキシ基

板に、従来のプロセスであるN<sub>2</sub>リフロー装置ではんだ付けできる。本はんだは強度がSn-Pb共晶の2倍程度(引張強度9~10kgf/mm<sup>2</sup>)と強く、耐高温強度、耐クリープ性に優れる。電子部品の継ぎ手としても従来のSn-Pb共晶はんだと比べ同等の耐疲労性を有するものである。

【0049】また、これまで困難であったガラスエポキシ樹脂基板等の有機絶縁基板に対するPbフリーのはんだ付け(実装)を実現する。

【0050】同様に、ガラスエポキシ樹脂基板等の有機絶縁基板にPbフリーのはんだを用いて実装した実装品の提供を実現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】公知のSn-Zn-Bi 3元系状態図(液相線温度)

【図2】熱分析によって明らかにした純Sn付近のSn-Zn-Bi 3元系状態図

【図3】Sn-Zn-Bi系におけるZn量と、液相線温度と固相線温度との温度差の関係

【図4】Sn-Zn-Bi系におけるZn量と液相線温度との関係

【図5】Sn-Zn-Bi系におけるZn量とぬれ拡がり率の関係

【図6】Sn-Zn-Bi系におけるZn量と引張り強度の関係

【図7】Sn-Zn-Bi系におけるBi量とぬれ拡がり率の関係

【図8】パワーモジュールの断面図と予備はんだのプロ

セスを示す。

【図9】BGAの断面図と接続部の拡大である。

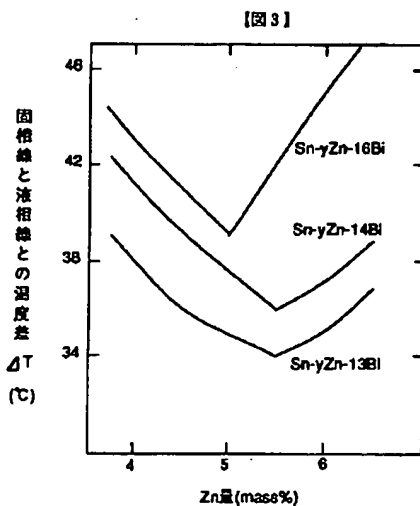
【図10】はんだバンプ形成プロセス法を示す断面を示す。

【図11】はんだバンプ方式の実装法を示す断面図を示す。

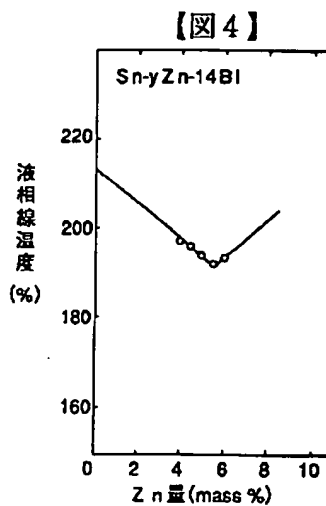
【符号の説明】

- |                        |                 |
|------------------------|-----------------|
| 1. Sn-Zn 2元共晶ライン       |                 |
| 2. Sn-Zn-Bi 3元共晶組織出現領域 |                 |
| 3. Siチップ               | 15. Cuパッド       |
| 4. セラミック絶縁基板           | 16. ペースト        |
| 5. Cuヒートシンク板           | 17. キャピラリ       |
| 6. Sn-5Zn-13Bi はんだ     | 18. Al 導体       |
| 7. Niめっき               | 19. アークもし       |
| くはレーザ                  |                 |
| 8. W-Ni-Au             | 20. 球状のボール      |
| 9. Sn-5mass% Sb はんだ    | 21. はんだ端子       |
| 10. 有機基板               | 22. エポキシ樹脂のブロック |
| 11. Au線                | 23. Cu-Ni-Au 端子 |
| 12. 樹脂モールド             | 24. 有機基板        |
| 13. はんだボール             | 25. 樹脂          |
| 14. ガラスエポキシ基板          | 26. フラックス       |
| 27. チップ周辺              |                 |

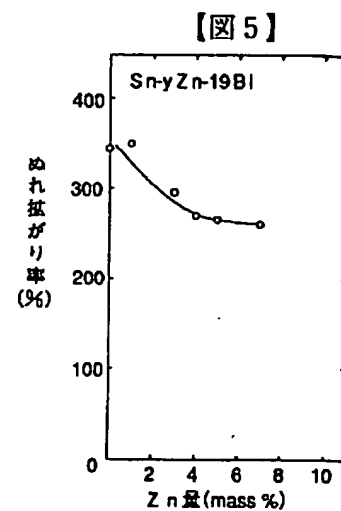
【図3】



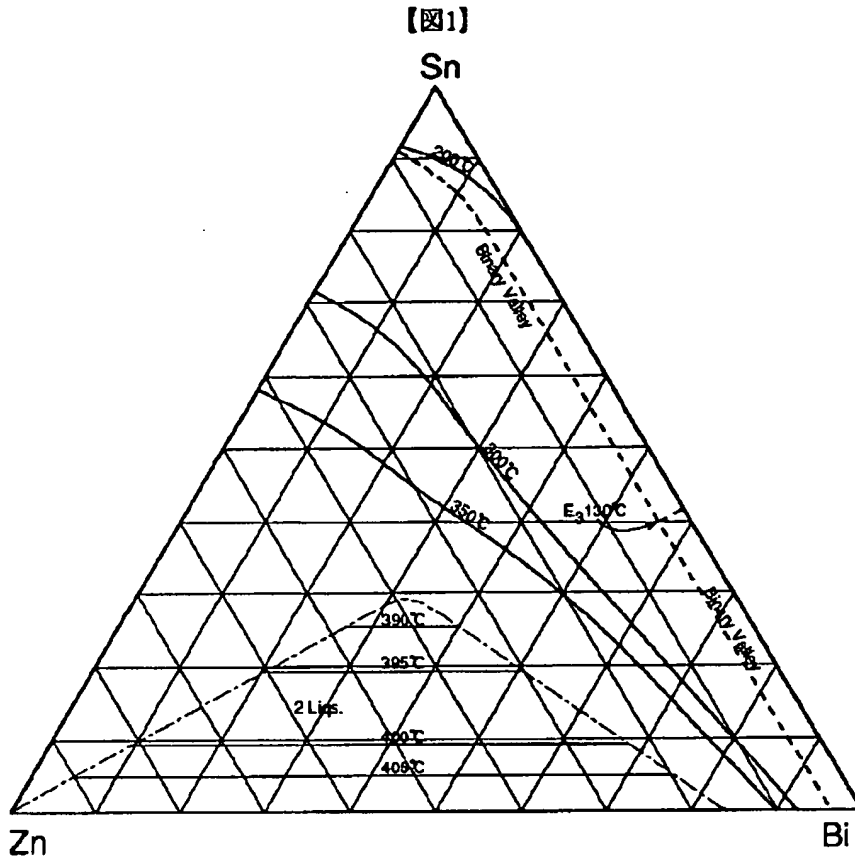
【図4】



【図5】

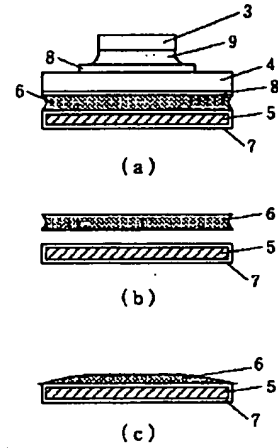


【図1】

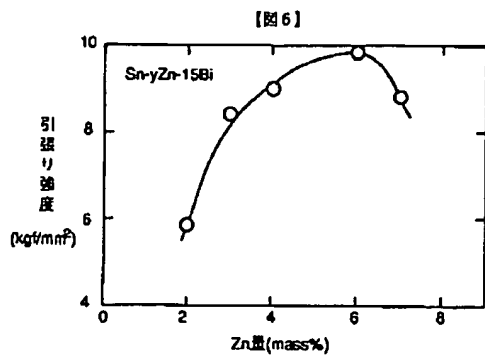


【図8】

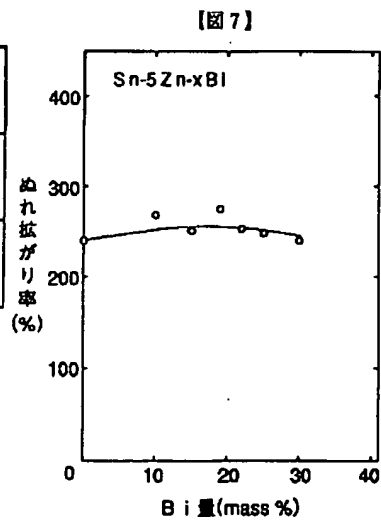
図8



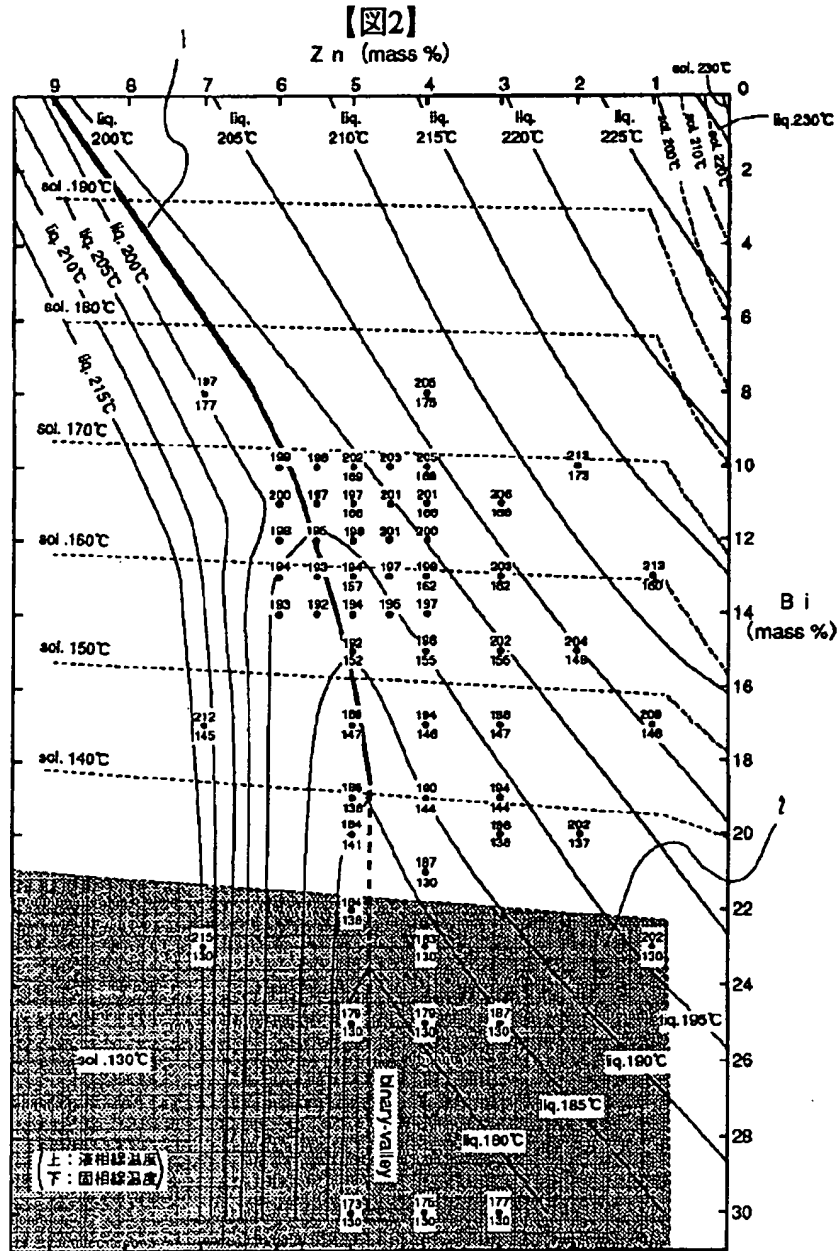
【図6】



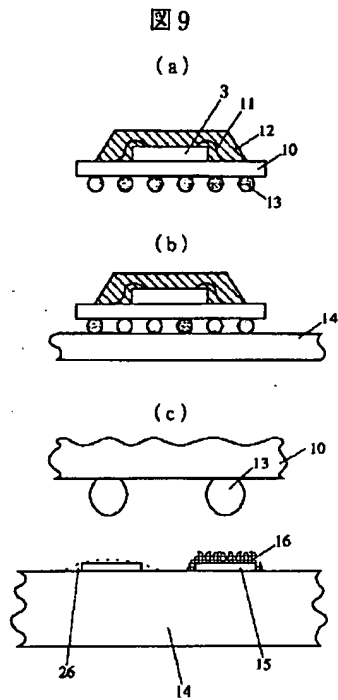
【図7】



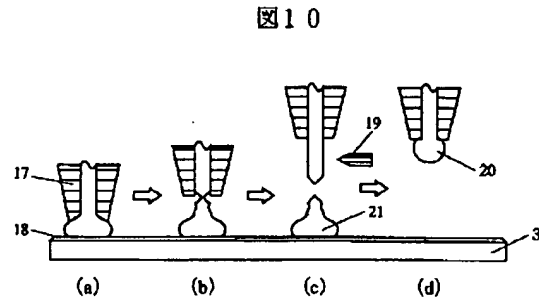
【図2】



【図9】

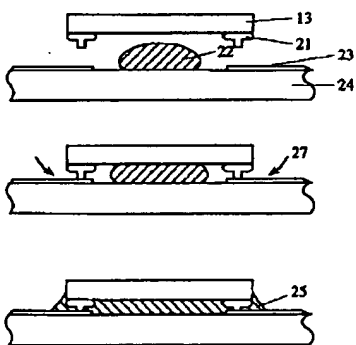


【図10】



【図11】

図11



フロントページの続き

(72)発明者 山本 健一  
東京都小平市上水本町五丁目20番1号株式  
会社日立製作所半導体事業部内

(72)発明者 原田 正英  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 落合 雄二  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 亀井 常彰  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
会社日立製作所生産技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**